

⑬ Int. Cl.⁵

C 22 C 21/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

E
J
L8928-4K
8928-4K
8928-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高強度アルミニウムブレイジングシート

⑯ 特 願 平2-336598

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 土 公 武 宜 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河アルミニウム工業株式会社内

⑲ 発 明 者 稲 林 芳 人 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河アルミニウム工業株式会社内

⑳ 出 願 人 古河アルミニウム工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

高強度アルミニウムブレイジングシート

2. 特許請求の範囲

- 1) Si 0.05～0.80wt%、Fe 0.05～0.6wt%、Cu 0.1～1.0wt%、Mn 0.6～1.6wt%、Mg 0.05～0.5wt%を含有し、残部Alと不可避的不純物とからなり、かつ粒子径が0.02～0.2 μ mの金属間化合物を数密度で20～2000個/ μ m³含有するAl合金を芯材とし、該芯材の冷媒と接する側の面に芯材よりも電気化学的に卑なAl合金をクラッドし、他の面にはAl-Si系合金をクラッドしたことを特徴とする高強度アルミニウムブレイジングシート。
- 2) Si 0.05～0.80wt%、Fe 0.05～0.6wt%、Cu 0.1～1.0wt%、Mn 0.6～1.6wt%、Mg 0.05～0.5wt%を含有し、さらに各々0.3wt%以下のCr、Zr、Tiのうちの1種または2種以上を含有し、残部Alと不可避的不純物とからなり、かつ粒子径が0.02～0.2 μ mの金属間化合物を数密

度で20～2000個/ μ m³含有するAl合金を芯材とし、該芯材の冷媒と接する側の面に芯材よりも電気化学的に卑なAl合金をクラッドし、他の面にはAl-Si系合金をクラッドしたことを特徴とする高強度アルミニウムブレイジングシート。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車の熱交換器等に用いられる高強度アルミニウムブレイジングシートに関するものであり、さらに詳しくは、電鍍加工等によりチューブとするブレイジングシートやそのままヘッダー材として用いられるブレイジングシート等においてろう付け後の強度が高く、ろう付け性に優れ、ろう付けによるろうの拡散が少なく、チューブとした後の耐食性に優れた高強度アルミニウムブレイジングシートを提供するものである。

〔従来の技術およびその課題〕

ラジエーター等の熱交換器は例えば第1図に示すように複数本の扁平チューブ(1)の間にコルゲート状に加工した薄肉フィン(2)を一体化に形成し、

該扁平チューブ(1)の両端はヘッダー(3)とタンク(4)とで構成される空間にそれぞれ開口しており、一方のタンク側の空間から扁平チューブ(1)内を通して高温冷媒を他方のタンク(4)側の空間に送り、チューブ(1)およびフィン(2)の部分で熱交換して低温になった冷媒を再び循環させるものである。

このような熱交換器のチューブ材およびヘッダー材は例えば Al-Mn 系合金である JIS 3003 合金を芯材とし、この芯材の内側、すなわち冷媒に常時触れている側には内張材として Al-Zn-Mg 系合金である JIS 7072 合金を、そして、この芯材の外側には、通常のろう材である Al-Si 系合金をクラッドしたブレイジングシートを用い、コルゲート加工を行ったフィン等の他の部材とともにブレイジングにより一体に組み立てられている。このようなブレイジングシートは、要求特性として、ろう付け性に優れること、ろうの拡散が少ないこと、耐食性に優れることを満たさねばならない。

ところで、近年、熱交換器は軽量・小型化の方

向にあり、そのために材料の薄肉化が望まれている。しかし、従来の材料で薄肉化を行った場合、材料の肉厚が減少する分強度が不足してしまう。そのため、高強度合金がいくつか提案されているが十分な強度が得られていない。これは、高強度合金自体の成分が、上記ろう付け性や耐食性等の観点で制約を受け、また、製品の最終工程として 600℃ 付近まで加熱されるブレイジングがあるため、加工硬化等の強度向上のメカニズムが利用できないためである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はこのような状況に鑑み、ろう付け後の強度が高く、ろう付け性に優れ、ろう付けによるろうの拡散が少なく、チューブとした後の耐食性に優れたブレイジングシートを開発したもので、請求項 1 記載の発明は、Si 0.05~0.80wt%、Fe 0.05~0.6wt%、Cu 0.1~1.0wt%、Mn 0.6~1.6wt%、Mg 0.05~0.5wt% を含有し、残部 Al と不可避免の不純物とからなり、かつ粒子径が 0.02~0.2 μ m の金属間化合物を数密度で 20~2000

個/ μ m³ 含有する Al 合金を芯材とし、該芯材の冷媒と接する側の面に芯材よりも電気化学的に卑な Al 合金をクラッドし、他の面には Al-Si 系合金をクラッドしたことを特徴とする高強度アルミニウムブレイジングシートであり、請求項 2 記載の発明は、Si 0.05~0.80wt%、Fe 0.05~0.6wt%、Cu 0.1~1.0wt%、Mn 0.6~1.6wt%、Mg 0.05~0.5wt% を含有し、さらに各々 0.3wt% 以下の Cr、Zr、Ti のうちの 1 種または 2 種以上を含有し、残部 Al と不可避免の不純物とからなり、かつ粒子径が 0.02~0.2 μ m の金属間化合物を数密度で 20~2000 個/ μ m³ 含有する Al 合金を芯材とし、該芯材の冷媒と接する側の面に芯材よりも電気化学的に卑な Al 合金（内張材）をクラッドし、他の面には Al-Si 系合金（外張材）をクラッドしたことを特徴とする高強度アルミニウムブレイジングシートである。

〔作用〕

本発明ブレイジングシートの芯材における各添加元素の添加理由と、添加量や、他の限定範囲の

限定理由について述べる。

Si は、2 つの役割により強度向上に寄与する。一つは Mn の析出を促進し、後述の金属間化合物を増やし、強度を向上させる。もう一つは、Mg とともにろう付け後に一種の時効硬化を有する。このために Si が 0.05wt%（以下%と略記）未満の場合上記効果が十分でなく、0.80%を超えるとブレイジング加熱時にろうの拡散が大きくなりろう付け性が低下し、さらにチューブの耐食性も低下する。したがって、Si は 0.05%以上 0.80%以下とするが、特に 0.3~0.7%で安定した特性を示す。

Fe は Mn とともに金属間化合物を形成し、強度向上に寄与する。その量が 0.05%未満では効果が十分でなく、0.6%を超えると製造時に粗大な晶出物を多く生じ、ブレイジング加熱時の芯材の再結晶粒径が小さくなり、ろう付け性が低下する。

Cu は固溶状態にて合金中に存在し、強度を向上させる。さらに芯材の電位を貴にし耐食性を向上させる働きを有する。その働きは 0.1%未満の

Cu では十分でなく、1.0%を超えて添加した場合、合金の融点が低下しろう付け加熱時に熔融してしまう。

Mn は、本発明の要点となる金属間化合物を合金中に分布させるための必須元素である。その量が0.6%未満では十分でなく、1.6%を超えて添加した場合成形性が低下し、組付け等の加工時にブレージングシートが割れてしまう。

Mg は合金中に固溶状態およびMg₂Siの微細な析出相として存在し、強度を向上させる。その量が0.05%未満では十分でなく、0.5%を超えて添加すると非腐食性のフラックスを用いたろう付けをする場合にフラックスとMgが反応しろう付けができなくなる。

本発明の芯材合金ではさらに0.3%以下のCr、0.3%以下のZr、0.3%以下のTiのうちの1種または2種以上を添加することがある。これらの元素はいずれも微細な金属間化合物を形成し合金の強度を向上させる働きを有する。しかし、それぞれ0.3%を超えて添加した場合成形性が低下

し、組付け等の加工時にブレージングシートが割れてしまう。

以上が本発明の芯材合金の成分であるが、鑄塊組織の微細化のために添加されるBや強度向上を目的として添加されるNi等、上記以外の元素はそれぞれ0.05%以下であれば添加してもさしつかえない。

本発明の芯材合金はさらに、粒子径が0.02～0.2μmの金属間化合物を数密度で20～2000個/μm³含有することを必要とする。この金属間化合物は以下の働きを有する。まず、分散硬化により強度を向上する。さらに、ろう付け加熱中に生じる再結晶粒を粗大かつパンケーキ状にし、芯材へのろうの拡散が少なくし、かつ芯材の耐食性を向上させる。それから、金属間化合物粒子の界面に拡散元素がトラップされる作用により、芯材の組成がブレージング中の拡散により変化するのを防止する作用を有する。上記の作用を有する金属間化合物粒子はろう付け加熱前の状態で粒子径が0.02～0.2μmの金属間化合物であり、粒子径が0.02μm未

満の金属間化合物はブレージング加熱中にマトリックス中に再固溶するため分散硬化の作用とろう付け中の元素の拡散防止効果を持たない。また、粒子径が0.2μmを超えた金属間化合物は分散硬化の作用とろう付け加熱中に生じる再結晶粒を粗大かつパンケーキ状にする作用を有しない。したがって、本発明では粒子径0.02～0.2μmの金属間化合物について定める。その数は20個/μm³未満では効果が十分でなく、2000個/μm³を超えると成形性が低下するとともにブレージング加熱中の再結晶を強く妨害し逆にろう付け性を低下させる。

なお、本金属間化合物については透過型電子顕微鏡により観察して測定し、粒子径は粒子の最大径であり、数密度は観察部の膜厚を等厚干渉縞を求め観察面積と対応させて求めたものである。また、芯材が転位を有し、金属間化合物粒子の測定がしにくい場合には500℃で10sec程度のひずみ取り加熱を行った後に測定した。このような測定を行っても、金属間化合物の分布はほとんど変化しないためである。

なお、通常ブレージングシートとして用いられている芯材には上記金属間化合物は10個/μm³以下しか含まれていない。参考までに第2図に本発明例と従来例の芯材の透過電子顕微鏡写真を示す。

外張材は通常用いられているAl-Si系合金であるJIS 4004合金やJIS 4045合金等のろう材を用いればよい。

内張材は代表として、JIS 7072合金が上げられるがこれに限定するものでない。ただし、内張材の電位は芯材に対して電気化学的に卑である必要がある。これは熱交換器の使用環境化において当該内張材に孔食が発生した場合、それが芯材に波及するのを防止する効果を有するためである。

本発明では以上の内張材にMgを1.5%以下添加する場合がある。これは芯材に含有されているMgが内張材に拡散し合金の強度が低下するのを防止するためである。

以上が本発明のブレージングシートであるが、その外張材(ろう材)は通常30μm程度の厚さであり、内張材は30μm程度の厚さである。

なお、ここで上記の芯材の金属間化合物の分布状態を得るには鑄塊の均質化処理を行わずに、
400℃～500℃程度の温度で析出処理を行うことで容易に達成できる。

【實施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

第1表に示す各種アルミニウム合金を芯材および内張材として用い、第2表に示す構成のブレイジングシートを作製した。外張材には JIS 4045 合金を用い、クラッド率は外張材、内張材とも10%である。ブレイジングシートは均質化処理、焼鈍条件を変化させることにより、第2表に示す金属間化合物を有するものとした。得られたブレイジングシートコイル（板厚0.25mm）をろう付け加熱試験、耐食性試験、ろう付け加熱後の引張試験を行った。

まず、ろう付け加熱試験は第3図に示す逆T字継ぎ手を非腐食性フラックスを塗布した後にN₂ガス中で600℃×5minの条件で加熱を行った。外観によりろう付け性を評価し、従来材を基準に

ージングシートをN₂ガス中で600℃×5minの条件で加熱を行った後に、室温にて4日間放置後測定した。結果を第3表に記した。

それ以下を×、同等もしくはそれ以上を○とし、結果を第3表に記した。さらにブレージングシーートの断面を研磨し、外張材（ろう）の侵食状況を調べた。従来材を基準とし（約40μm）それ以下を○、それを超えるものを×とし、結果を第3表に記した。

耐食性試験は非腐食性フラックスを塗布したブレイジングシートを N_2 ガス中で $600^\circ C \times 5 \text{ min}$ の条件で加熱を行った後、内張材の表面中央部のみを露出させ、他の面をすべてシールし、以下の条件で腐食試験を行った。すなわち、シール処理後の各ブレイジングシートを $88^\circ C$ のASTM人工水($100 \text{ ppm} \cdot Cl^-$ 、 $100 \text{ ppm} \cdot CO_3^{2-}$ および $100 \text{ ppm} \cdot SO_4^{2-}$ を含む水溶液)中に8hr浸漬した後、室温 $\times 16 \text{ hr}$ 放置するサイクル試験を90回行った。このサイクル試験終了後各ブレイジングシートはリン酸・クロム酸混液で腐食生成物を除去した後、最大孔食深さを光学顕微鏡を用いて焦点深度法により求めた。結果を第3表に記した。

引張試験は非腐食性フラックスを塗布したブレ

第 1 表

合金組成 (wt%)											
合金 No.	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Zr	Ti	B	A 2
A	0.65	0.15	0.56	1.25	0.40	—	0.12	0.13	0.16	0.003	殘
B	0.54	0.17	0.54	1.25	0.35	—	—	—	0.01	0.003	"
C	0.54	0.25	0.48	1.12	0.35	—	0.13	—	0.01	0.003	"
D	0.61	0.16	0.56	1.10	0.25	—	0.10	0.15	0.16	0.003	"
E	0.62	0.20	0.55	1.25	0.60	—	—	—	—	0.003	"
F	0.20	0.53	0.12	1.21	—	—	—	—	0.01	0.003	"
G	0.05	0.18	—	—	—	1.11	—	—	—	—	"
H	0.04	0.11	—	—	0.65	1.12	—	—	—	—	"
芯材合金											內張材合金

第 2 表

	No.	芯材合金	内張材合金	粒子の最大径が0.02~0.2 μm の金属間化合物の数密度 (個/ μm^2)
本発明例	1	A	C	500
	2	A	G	60
	3	A	H	30
	4	B	G	1000
	5	B	H	100
	6	C	G	200
	7	D	G	40
比較例	8	A	G	なし
	9	B	G	0.5
	10	C	G	5
	11	E	G	40
従来例	12	F	G	5

第2、3表から明らかなように本発明例No.1～7は従来例よりも高強度でろう付け性に優れ、ろうの芯材への拡散も少なく、耐食性においても優れている。

これに対し芯材中に金属間化合物の少ない比較例No.8～10はろう付け性（外觀）が悪かったり、ろう侵食が著しい。また芯材中にMgの多い比較例No.11はろう付け性が悪い。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明アルミニウムブレイジングシートは従来材よりも強度が高くかつろう付け性や耐食性を損なうことがないものであり、工業上顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はラジエーターを示す一部断面の斜視図である。

1…偏平チューブ、 2…フィン、
3…ヘッダー、 4…タンク。

第2図は本発明ブレイジングシートの芯材と従来のブレイジングシートの芯材の透過型電子顕微

第 3 表

	No.	ろう付け性		最大孔食 深さ (mm)	引張強さ (kg/mm ²)
		外觀	ろう侵食		
本発明例	1	○	○	0.10	18.8
	2	○	○	0.08	18.5
	3	○	○	0.08	19.5
	4	○	○	0.09	19.0
	5	○	○	0.08	20.0
	6	○	○	0.09	18.5
	7	○	○	0.09	19.0
比較例	8	×	×	0.08	17.0
	9	○	×	0.09	17.5
	10	○	×	0.09	16.8
	11	×	○	0.08	19.5
従来例	12	○	○	0.10	14.5

鏡写真である（倍率 10000倍）。

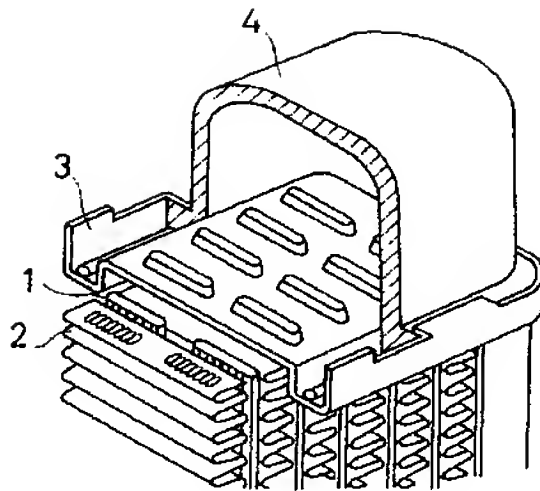
イ…本発明ブレイジングシートの芯材、 ロ…従来のブレイジングシートの芯材。

第3図はろう付け試験を行った逆T字継ぎ手の説明図である。

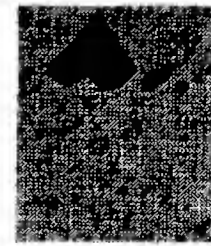
7…ブレイジングシート、

8… JIS 3003 合金（ベア材）。

特許出願人 古河アルミニウム工業株式会社



第 1 図

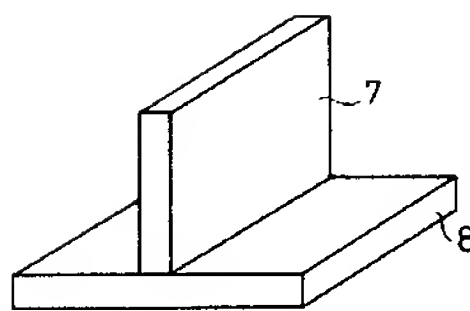


I



II

第 2 図



第 3 図

手 続 補 正 書 (方式)

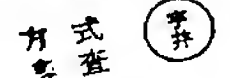


平成 3 年 3 月 28 日

特 許 庁 長 官 殿



1. 事件の表示 特願平 2 - 3 3 6 5 9 8 号
2. 発明の名称 高強度アルミニウムブレーシングシート
3. 補正をする者
 事件との関係 特許出願人
 住 所 〒100 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
 名 称 古河アルミニウム工業株式会社
 代表者 友 松 達 吾
 電話 03-3286-3544
4. 補正命令の日付 平成 3 年 3 月 1 2 日
5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄。



6. 補正の内容

- 1) 明細書17頁20行から18頁1行に「芯材の透過型電子顕微鏡写真」とあるを「芯材の金属組織の透過型電子顕微鏡写真」と訂正する。
- 2) 同18頁2行に「ブレージングシートの芯材、」とあるを「ブレージングシートの芯材の金属組織、」と訂正する。
- 3) 同18頁3行に「ブレージングシートの芯材。」とあるを「ブレージングシートの芯材の金属組織。」と訂正する。

PAT-NO: JP404202735A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04202735 A
TITLE: HIGH STRENGTH
ALUMINUM BRAZING
SHEET
PUBN-DATE: July 23, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DOKOU, TAKENOBU	
INABAYASHI, YOSHITO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUKAWA ALUM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP02336598
APPL-DATE: November 30, 1990

INT-CL (IPC): C22C021/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the strength and corrosion resistance of a brazing sheet and to reduce the diffusion of a brazing filler

metal by specifying the compsn. of an Al alloy core material and the density of intermetallic compounds having specified grain size.

CONSTITUTION: In this Al brazing sheet, an Al alloy constituted of, by weight, 0.05 to 0.80% Si, 0.05 to 0.6% Fe, 0.1 to 1.0% Cu, 0.6 to 1.6% Mn, 0.05 to 0.5% Mg and the balance Al and contg. intermetallic compounds having 0.02 to 0.2 μ grain size by 20 to 2000 pieces/ μ^2 in number density is used as a core material. Then, it is constituted in such a manner that the face on the side in contact with a refrigerant of the core material is clad with an Al alloy electrochemically baser than the core material and the other face is clad with an Al-Si series alloy. Si promotes the precipitation of Mn, increases intermetallic compounds, improves its strength and has age hardening after brazing together with Mg. Fe forms intermetallic compounds together with Mn to improve its strength, Cu improves its strength and corrosion resistance and Mn is essential for distributing intermetallic compounds into the alloy. The number density of the intermetallic compounds improves its strength, reduces the diffusion of a brazing filler metal and improves its corrosion resistance.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio